

ALTERACION EXPERIMENTAL DE CLORITAS.

F.Nieto*

M.Rodriguez Gallego**

*Depto. de Cristalografía y
Mineralogía.Universidad de
Granada.

** Depto.de Cristalografía y
Mineralogía.Universidad de
Granada.Académico Numerario.

ABSTRACT.

Five chlorite samples with different chemical compositions and structural characteristics have been chemically oxidated. When the alteration was carried out without frequent replacement of the active solution, Mg and Al (in the same order) have been the most moveables ions and Fe and Si, the least ones. Such

facts assume an oxidation of $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ followed by the removal of Mg and Al from both octahedral layers. When the oxidant solution was replaced frequently Fe was the element more readily dissolved. In this later

case we assume the process $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ induces the Fe^{3+} removing from the structure.

In four samples (the lesser ferriferous ones) none vermiculitization process was detected. When the most ferriferous chlorite was essayed a mixed-layer structure chlorite-vermiculite like was developed by Bromide-water oxidation. At the end of the experiment the mixed-layer structure dissolved firstly and the chlorite afterwards, with the result of soley amorfous silica, as the ultimate product of the attack carried out.

RESUMEN

Se han sometido cinco muestras, con diferentes composiciones químicas y características estructurales a diversos procesos de oxidación química. En los procesos que no suponen una renovación frecuente de las soluciones alterantes Fe y Si son los iones menos movilizados y Mg y Al (por este orden) los más móviles. Esto nos

lleva a admitir un proceso de oxidación $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,

con expulsión simultánea de Mg^{2+} y Al^{3+} de ambas capas octaédricas. En procesos, que por incluir una renovación frecuente de las soluciones alterantes permiten una mayor disolución de Fe, es este último el elemento más movilizado. Por lo cual pensamos que en este caso

el proceso de oxidación $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, provoca la expulsión del propio Fe^{3+} .

Cuatro de las muestras (las más pobres en Fe) no han llegado a sufrir ningún proceso de vermiculitización. En la restante, con un contenido en Fe de tipo medio, se produjo la formación de un interestratificado clorita-vermiculita, mediante su oxidación con H_2O de Br_2 .

Continuando el proceso se produjo la disolución del interestratificado primero, y del resto de clorita inicial más tarde, quedando tan solo un gel de sílice.

INTRODUCCION.

Contrastando con la extensa bibliografía existente sobre alteración tanto natural como experimental de micas, la referente a alteración experimental de cloritas es muy reducida.

Efectivamente, los primeros intentos de alteración experimental de cloritas son llevados a cabo por CAILLERE

et al (1), FANNING (2) y ROSS (3). CAILLERE et al (1), demuestran que las cloritas hinchables pueden ser fácilmente transformadas en montmorillonitas por tratamiento ácido. No obstante esta misma transformación intentada sobre cloritas en s.str. fué muy difícil de llevar a cabo; éstas se destruían antes de haberse transformado. ROSS (3), establece que no existe una disolución preferencial de la capa brucítica por tratamiento ácido.

MAKUMBI y HERBILLON (4), someten una brunsbigita con una importante proporción de Fe en estado oxidado y perteneciente al politipo IIb a diversos tratamientos químicos: soluciones salinas, oxidantes, reductoras y a una alternancia de condiciones oxidantes y reductoras. Estos tratamientos provocan diversas movilizaciones de Mg y/o Fe, dando lugar a diversos interestratificados regulares o irregulares, según los casos, de clorita-vermiculita. En todos los casos para que la vermiculitización se ponga de manifiesto, es necesario extraer el Fe una vez oxidado.

ROSS y KODAMA (5), transforman una sheridanita con politipo IIb en una vermiculita mediante calentamiento a 610°C y posterior tratamiento ácido.

ROSS (6), somete la misma sheridanita citada como ejemplo de bajo contenido en Fe y una diabantita como muestra más rica en Fe a un mismo proceso de oxidación con agua de bromo, removiendo posteriormente el Fe libre. Mientras la clorita rica en Fe se transforma casi totalmente en una vermiculita, la de bajo contenido no sufre prácticamente ningún cambio.

Finalmente ROSS (7), demuestra mediante un tratamiento similar al anterior realizado sobre un clinocloro que el proceso de alteración puede conducir también a la formación de un interestratificado clorita-vermiculita. Esta aportación de ROSS da lugar a la pregunta de porqué en unos casos se forma vermiculita y en otros un interestratificado. Sobre este punto aún no hay una

respuesta avalada por hechos demostrados.

En todos los casos citados se pone de manifiesto la importancia del proceso de oxidación $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

METODOS EMPLEADOS.

En el presente trabajo se han utilizado cinco muestras de cloritas, convenientemente separadas, molidas y tamizadas a un tamaño inferior a 37μ . Las principales características de estas muestras están recogidas en la tabla I.

(Ver en Apéndice Tabla I).

Los reactivos utilizados como oxidantes han sido agua oxigenada y agua de bromo. Se inició el estudio sometiendo a las muestras a un proceso de ataque con agua oxigenada, a diferentes concentraciones (20, 40 y 80 volúmenes) ajustadas a diferentes pHs (1,3,5, 7). El ataque se prolongó según los casos entre 142 y 201 días. Este proceso se encuentra recogido en las tablas como ataque continuado con agua oxigenada. Posteriormente, las muestras resultantes de este ataque se sometieron a dos tratamientos diferentes: 1) Ataque cambiando la solución alterante a diario durante 15 días. 2) Tratamiento con EDTA.

El ataque con agua de bromo se realizó tanto en frío como en caliente. El ataque en frío se prolongó durante 189 días. El ataque en caliente se realizó mediante un dispositivo a reflujo que mantenía una temperatura de 70°C. Se mantuvo este ataque durante 10 días, salvo en el caso de la muestra D, en que se prolongó hasta completarse el final del proceso, tal y como se describe en el apartado de resultados.

Después de cada ataque se estudiaron las muestras mediante difracción de Rayos X y análisis químico. Asimismo se analizaron las soluciones resultantes del proceso de alteración.

RESULTADOS.

La tabla II recoge los tantos por ciento de cationes movilizados por cada uno de los tratamientos con H_2O_2 . Estos tantos por ciento están expresados respecto a la cantidad inicial presente en la muestra de cada uno de los cationes. La tabla III recoge los parámetros medidos por difracción de Rayos X sobre las muestras una vez alteradas. Como puede observarse, las únicas soluciones capaces de producir una alteración apreciable en la muestra son las ajustadas a $pH = 1$. El resto sólo da lugar a pequeñas movilizaciones de Mg y consiguiente creación de huecos, hipótesis confirmada por los datos de difracción de Rayos X. En el caso de los ataques a $pH = 1$ se produce una disolución global de parte de las muestras. Esta disolución va acompañada por una movilización diferencial de unos cationes respecto de otros. Concretamente Mg y Al (por este orden) son los cationes más movilizados produciéndose un enriquecimiento relativo en Fe y Si. Del examen de las variaciones de $F(00b)$ y b_0 , parece lógico suponer una creación de huecos en ambas capas octaédricas aunque este efecto queda generalmente enmascarado por el efecto contrario que supone el incremento relativo en Fe.

(Ver en Apéndice Tablas II y III).

El proceso de ataque cambiando la solución alterante a diario se muestra como si actuase al contrario a través de las modificaciones observadas en los parámetros consignados, alcanzándose en algunos casos valores de ellos incluso superiores a los que tenía la muestra antes de ser atacada. Esto nos lleva a la idea de que su efecto es contrario al ataque continuado, produciéndose una disolución diferencial de Fe respecto a los otros cationes.

nuado con H_2O_2 , aunque en general más energético. Sólo el proceso llevado a cabo en caliente es capaz de producir estos efectos. Los datos analíticos y de difracción de Rayos X, correspondientes a este proceso, se recopilan en la tabla IV.

(Ver en Apéndice Tabla IV).

En todos los procesos de ataque la muestra D (clorita más rica en Fe) se ha comportado como la más vulnerable, siendo las más pobres en Fe las menos afectadas.

Del estudio de las reflexiones hkl parece que se mantiene el politipo I Ib.

INTERESTRATIFICADO CLORITA-VERMICULITA.

Al someterse la muestra D al proceso de alteración con agua de bromo en caliente durante 10 días, el color de la muestra cambió del verde inicial a crema anaranjado. La Fig. 1 recoge el diagrama de difracción correspondiente a la muestra sin alterar (a), la muestra después de 10 días de ataque (b) y esta misma calentada a $550^\circ C$ (c). Tras dos días más de ataque el color de la muestra cambió a blanco, dando un diagrama de difracción correspondiente nuevamente a una clorita (d). En la muestra tomada dos días después habían desaparecido todas las reflexiones quedando solamente la línea de fondo correspondiente a un gel amorfo (e).

La tabla V-A muestra los espaciados de las primeras reflexiones para la muestra color crema en estado natural y calentada a $550^\circ C$. Los tratamientos con etilenglicol y dimetilsulfóxido no alteraron de forma apreciable su diagrama de difracción. Del estudio de los espaciados concluimos que la muestra está constituida por dos fases minerales: 1) Una clorita con un espaciado normal a $14,2 \text{ \AA}$, que el calentamiento a $550^\circ C$ contrae solamente a $13,9 \text{ \AA}$. 2) Un interestratificado con espaciado basal cercano a 29 \AA que no sufre varia-

ción en los tratamientos con líquidos orgánicos y contrae a 23 ó 24 Å, mediante el calentamiento a 550°C. Se trata, por tanto, del interestratificado descrito frecuentemente en la bibliografía como producto de alteración de cloritas y consistente en una alternancia de capas de clorita y capas de vermiculita. Este interestratificado no tiene tendencia a rehidratarse una vez calentado a 550°C, ya que los espaciados se mantienen invariables mucho más tiempo después.

(Ver en Apéndice Tabla V).

Prolongando el tratamiento, el interestratificado se destruye quedando solamente la clorita blanca mostrada en la Fig. 1-d. Continuando durante dos días más el ataque, esta clorita comienza a destruirse a su vez, observándose un desdoblamiento en las reflexiones correspondientes a 003 y 004, para finalmente disolverse por completo quedando solamente un material amorfo (Fig. 1-e), que el análisis químico mostró ser sílice hidratada.

La tabla V-B recoge los análisis químicos de la clorita inicial, la fase conteniendo el interestratificado y el gel de sílice. La formación del interestratificado ha dado lugar a un importante incremento en la proporción de Fe y una disminución de Mg y Al. Así mismo, el H₂O ha disminuido ligeramente. El gel está constituido fundamentalmente por sílice y agua con una pequeña proporción de alumina. Estos resultados concuerdan con las cantidades de cationes extraídos durante el proceso de alteración, que están recogidos en la tabla V-C. Está claro que el catión menos movilizado en el proceso de formación del interestratificado es el Fe, que sólo es extraído en un 2,39%. No obstante, en el proceso posterior de destrucción del interestratificado primero y la clorita residual, después (último estadio de degradación) se moviliza todo el Fe presente en la muestra. El mismo proceso se da

para el Mg y el Al, quedando por tanto el Si como el único catión sin movilizar.

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

De los procesos de ataque ensayados, el más energético es el realizado con agua de bromo en caliente. Este último método en frío se muestra prácticamente inoperante. El ataque con H₂O₂ sin cambio de soluciones da resultados muy semejantes al agua de bromo, aunque de menor intensidad. En cambio, el ataque con H₂O₂ cambiando la solución alterante a diario, produce efectos de naturaleza opuesta. Así, mientras los procesos sin cambio de solución movilizan fundamentalmente Mg y Al, el proceso con cambio de solución moviliza Fe. La diferencia puede estar justificada por la rápida saturación de las soluciones en Fe³⁺, ion muy poco soluble, en el caso de que éstas no sean sustituidas a menudo. En principio consideramos que el proceso con cambio frecuente de soluciones debe ser el que mejor responda al desarrollado en la naturaleza en un proceso de lavado.

Las muestras más afectadas por el proceso de alteración son las más ricas en Fe. Parece claro tanto a la luz de los antecedentes bibliográficos como de los estudios realizados en el presente trabajo que el mecanismo de la alteración consiste en una oxidación $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Ante la necesidad de mantener el balance de cargas, esta oxidación da lugar a la expulsión de cationes de ambas capas octaédricas y consiguiente creación de huecos. Los cationes expulsados son preferentemente Mg y Al para los procesos sin cambio de soluciones y Fe para los procesos con cambio de soluciones.

En el caso de la clorita D (muestra más rica en Fe) y para el tratamiento más energético (agua de bromo)

estas variaciones han llegado a producir la aparición de un interestratificado. Este presenta un espaciado basal a 28-29 Å, no hincha en los tratamientos con E. G. ni DMSO y contrae a 23-24 Å, tras un calentamiento a 550°C. Se trata pues del interestratificado clorita-vermiculita, descrito frecuentemente en bibliografía como producto de alteración natural de materiales ricos en clorita.

Queda para una ulterior investigación (ya en marcha) el estudio de la posible influencia del politipo ya que de acuerdo con JOHNSON et al (8), a cada politipo puede corresponder una energía distinta en el enlace catión octaédrico lámina; por tanto, cabe esperar un comportamiento diferente frente a los ataques químicos.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- CAILLERE et al (1954).- Transformation experimental de la clorite en montmorillonite. Clay Min. Bull. pp. 166-170
- 2.- FANNING, D.S. (1964).- Mineralogy as related to the genesis of serie Wisconsin soils developed in loess and in shale derived till. Ph. D. Thesis Univ. of Wisconsin Madison, pp. 723-732.
- 3.- ROSS, G.J. (1969).- Acid dissolution of chlorites. Release of magnesium, iron and aluminum and mode of acid attack. Clays and Clay Min. vol. 17, pp. 347-354.
- 4.- MAKUMBI, y HERBILLON, (1972).- Vermiculitization experimentale d'une chlorite. Bull. Groupe frac. argiles. vol. XXIV, pp. 153-164.

- 5.- ROSS, G.J. y KODAMA, H. (1973).- Experimental transformation of a chlorite into a vermiculite. Clays and Clay Minerals. vol. 22, pp. 205-211.
- 6.- ROSS, G.J. (1975).- Experimental alteration of chlorites into vermiculites by chemical oxidation. Nature. London, vol. 255, pp. 133-134.
- 7.- ROSS, G.J. y KODAMA, H. (1976).- Experimental alteration of a chlorite into a regular interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. Clays and Clay Minerals. vol. 24, pp. 183-190.
- 8.- JOHNSON, J.L. (1964).- Occurrence of a regular interstratified chlorite-vermiculite as a weathering product (of chlorite in soil). Am. Min. vol. 49, pp. 556-572.

APENDICE.

Figuras y Tablas correspondientes al trabajo:

"Alteración experimental de cloritas" de los autores
F.Nieto y M.Rodriguez Gallego.

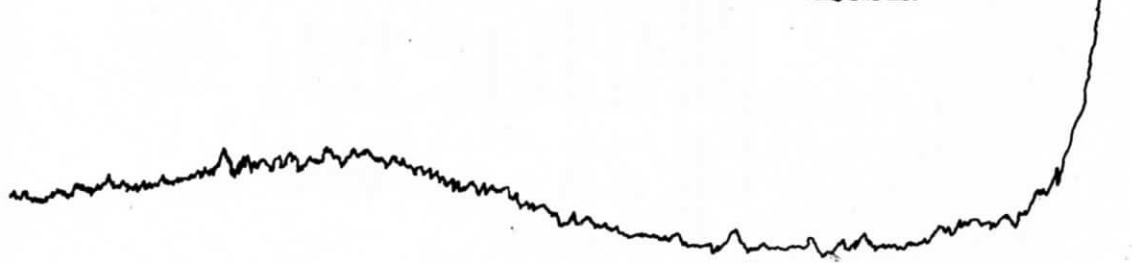
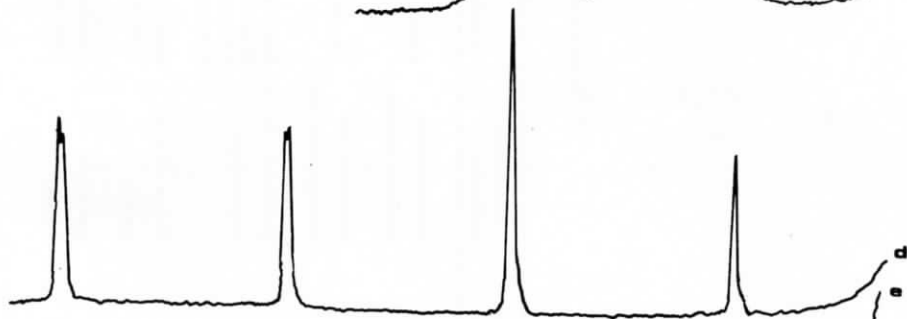
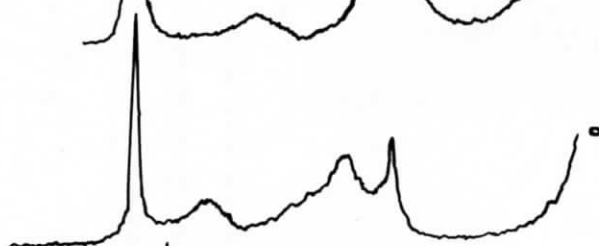
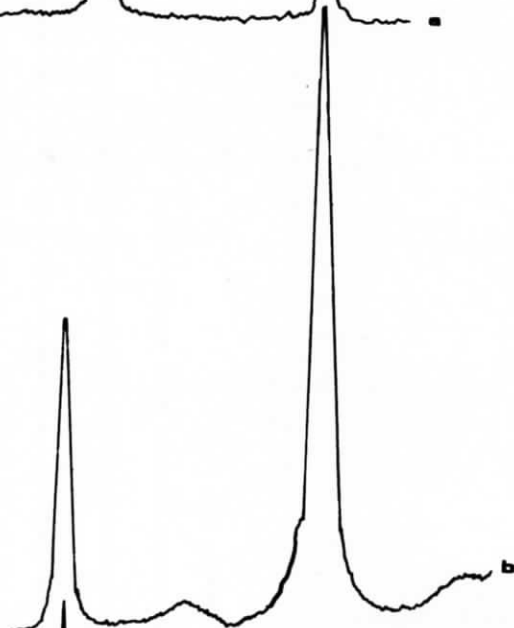
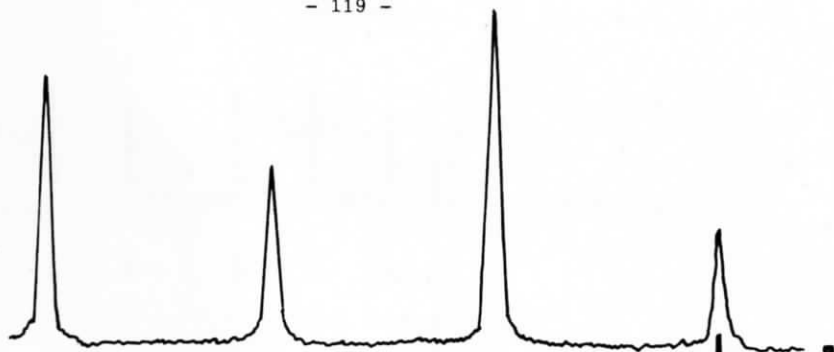


Fig. 1. - Evolución de la clorita D a lo largo del proceso de ataque con agua de bromo. a) Clorita inicial b) Fase con interestratificado. c) Idem + 550°C d) Clorita residual e) Gel de sílice. Diagramas de A.O. (a, d y e - radiación Cu, K α ; b y c - radiación Co, K α ,).

TABLA I

Principales características de las Cloritas utilizadas en el presente trabajo.

MUESTRA	Localización Geográfica	Localización Geológica	Paragénesis	Formula	d ₀₀₁	b ₀	Politipo	Clasificación
A	Bayarque (Almería)	Serpentinitas Nevadofilábrides	Clorita	$(\text{Si}_{2.91}\text{Al}_{1.09})\text{O}_{10}(\text{Mg}_{4.06}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{1.12})(\text{OH})_8$	14,215	9,259	IIb	Clinocloro
B	Albanchez (Almería)	Serpentinitas Nevadofilábrides	Clorita	$(\text{Si}_{2.98}\text{Al}_{1.02})\text{O}_{10}(\text{Mg}_{4.31}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.87})(\text{OH})_8$	14,282	9,239	IIb	Clinocloro
C	Cehegín (Murcia)	Calizas Muschelkalk	Calcita Magnetita Clorita Goethita	$(\text{Si}_{2.94}\text{Al}_{1.06})\text{O}_{10}(\text{Mg}_{4.52}\text{Fe}_{0.27}\text{Al}_{0.94})(\text{OH})_8$	14,265	9,200	IIb	Clinocloro
D	Orihuela (Alicante)	Rocas ofíticas Keuper	Magnetita Clorita	$(\text{Si}_{3.26}\text{Al}_{0.74})\text{O}_{10}(\text{Mg}_{3.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{1.11})(\text{OH})_8$	14,237 14,215	9,239 9,227	IIb	Penninita
E	Alcaudete (Jaén)	Doleritas Keuper	Calcita Clorita	$(\text{Si}_{2.87}\text{Al}_{1.13})\text{O}_{10}(\text{Mg}_{4.35}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{1.15})(\text{OH})_8$	14,227	9,252	IIb	Clinocloro

TABLA II

Ataques con H_2O_2 (datos analíticos).

Ataque continuado

	Si	Al	Mg	Fe	pH
A 40 vol.	5,1	7,00	7,67	8,59	1,3
80 vol.	2,3	2,53	2,59	0	1,8
TOTAL	7,4	9,53	10,26	8,59	
B pH = 1					
20 vol.	3,6	2,70	3,33	3,18	1,95
40 vol.	2,8	4,49	4,92	4,77	1,3
80 vol.	2,6	3,26	3,81	0,64	1,8
TOTAL	9	10,45	12,06	8,59	
pH = 3					
20 vol.	0	0	0,58	0	7,9
40 vol.	0,3	0	0,42	0	6,1
80 vol.	0,5	0	0,42	0	4,2
TOTAL	0,8	0	1,42	0	
pH = 5					
20 vol.	0	0	0,26	0	8,75
40 vol.	0	0	0,32	0	7,6
80 vol.	0	0	0,26	0	7,1
TOTAL	0	0	0,84	0	
pH = 7					
20 vol.	0	0	0,42	0	8,35
D 40 vol.	15,6	51,68	53,50	52,12	1,5
80 vol.	2,5	8,71	9,34	4,02	2,4
TOTAL	18,1	60,39	62,84	56,14	

TABLA III

Ataque con H_2O_2 (datos de difracción de R-X).

	Ataque continuado							Ataque cambiando la solución alterante a diario						
	d_{001}	b_0	I_{001}	I_{002}	I_{003}	I_{004}	I_{005}		d_{001}	I_{001}	I_{002}	I_{003}	I_{004}	I_{005}
A(antes ataque)	14,215	9,259	41	100	67	85	20	80 vol.						
(despues ataque)	14,227	9,241	34	100	74	98	23	pH = 1	14,193	34	100	61	80	19
								20 vol.						
								pH = 1	14,205	41	100	63	80	19
								80 vol.						
								pH = 5	14,193	37	100	66	87	21
								20 vol.						
								pH = 5	14,199	36	100	62	84	19
B(antes ataque)	14,282	9,239	37	100	66	66	15							
pH = 1	14,276	9,243	45	100	64	65	17	80 vol.						
								pH = 1	14,299	39	100	67	69	16
pH = 3	14,299	9,239	44	100	64	63	15							
pH = 5	14,299	9,225	41	100	67	61	15							
pH = 7	14,299	9,241	42	100	64	58	14							
D(antes ataque)	14,239	9,239						80 vol.						
	14,215	9,227	36	100	44	66	14	pH = 1	14,276	40	100	52	57	11
(despues ataque)	14,237	9,253	49	100	50	52	11							

TABLA IV

Ataque con H₂O de Bromo.

Datos de difracción de R-X								Datos analíticos				
	d ₀₀₁	b ₀	I ₀₀₁	I ₀₀₂	I ₀₀₃	I ₀₀₄	I ₀₀₅		Si	Al	Mg	Fe
A	14,205	--	36	100	62	78	19	At. caliente	8,09	6,12	7,49	5,41
								At. frio	0	0	0,29	0,16
B	14,276	--	44	100	69	66	16	At. caliente	0	12,70	3,54	1,11
								At. frio	0	0	0,37	0,16
C	14,242	9,208	51	100	61	62	14	At. caliente	5,94	12,33	7,46	0,36
								At. frio	0	0	0,76	0,36
E	14,232	9,232	45	100	73	71	17	At. caliente	5,50	3,89	7,46	0,29
								At. frio	0	0	0,12	0,02

TABLA V

Datos correspondientes al proceso de alteración de la Clorita D, con agua de bromo.

.....

V-A: Espaciados de las primeras reflexiones, de la muestra color crema anaranjada, resultante del ataque de la muestra D con H₂O de Bromo.

AO 28-32; 14,2; 9-9,5; - 7,14
 AO + 550° 22-24; 13,9; 11,5-12,5; 8-8,5; 7,00

V-B: Análisis químicos de la muestra D, antes del ataque y en las dos fases sucesivas resultantes de este.

	<u>Clorita inicial</u>	<u>Fase con interestr.</u>	<u>Gel</u>
SiO ₂	34,03	37,81	80,26
Al ₂ O ₃	16,28	15,33	5,31
Fe ₂ O ₃	13,17	16,50	0
CaO	0,30	-----	-----
MgO	22,01	18,49	0,07
K ₂ O	0,81	-----	-----
Na ₂ O	1,32	-----	-----
TiO ₂	0,05	-----	-----
MnO	0,10	0,05	0
H ₂ O ⁺	<u>12,25</u>	<u>11,83</u>	<u>14,66</u>
<u>TOTAL</u>	<u>100,32</u>	<u>100,01</u>	<u>100,30</u>
.....			

V-C: Cantidades de cationes extraídas a lo largo del proceso del ataque de la muestra D con H₂O de bromo.

	<u>Si</u>	<u>Al</u>	<u>Mg</u>	<u>Fe</u>
Formación interestratificado.	10,21	26,65	34,02	2,39
Destrucción de este y la	-			
Clorita	4,23	75,03	63,01	102,51
.....				